

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-311433

(43) 公開日 平成 8 年 (1996) 11 月 26 日

(51) Int. Cl. ⁶

C09K 3/10

識別記号

庁内整理番号

F I

C09K 3/10

技術表示箇所

N

審査請求 有 請求項の数 1 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平7-139992

(22) 出願日 平成 7 年 (1995) 5 月 15 日

(71) 出願人 000110804

ニチアス株式会社

東京都港区芝大門 1 丁目 1 番 26 号

(72) 発明者 中野光行

神奈川県横浜市戸塚区平戸 3-6-10-20
5

(72) 発明者 伊藤修二

埼玉県朝霞市三原 2-22-28-502

(72) 発明者 重留祥一

神奈川県川崎市宮前区土橋 1-8-4-31
3

(74) 代理人 弁理士 諸田 英二

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ジョイントシート

(57) 【要約】

【構成】 本発明は、基材繊維、ゴム、ゴム薬品及び充填材からなる混練物を一對の冷・熱ロール間に投入して製作した単層又は複層のジョイントシートにおいて、少なくとも一表面層における混練物の充填材がカオリナイト、カーボンブラック、ホワイトカーボンの単独、2 種以上の組合せ、又は他の充填材とともに含むものであって、該表面層におけるカオリナイト、カーボンブラックおよびホワイトカーボンの量が該表面層における全充填材量に対して 30 重量% 以上であることを特徴とするジョイントシートである。

【効果】 本発明のジョイントシートによれば、一般物性が良い上にシール性に優れ、低い締付け圧力で使用するに好適である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基材繊維、ゴム、ゴム薬品及び充填材からなる混練物を一對の冷・熱ロール間に投入して製作した単層又は複層のジョイントシートにおいて、少なくとも一表面層を構成する混練物の充填材が、カオリナイト、カーボンブラック、ホワイトカーボンの単独若しくは2 種以上の組合せ、又は他の充填材とともにカオリナイト、カーボンブラック若しくはホワイトカーボンを含むものであって、該表面層におけるカオリナイト、カーボンブラックおよびホワイトカーボンの量が該表面層における全充填材量に対して30重量%以上であることを特徴とするジョイントシート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、石油化学プラント、各種工業用機械装置、自動車、家電など広範囲な分野で使用されるガasketの基材として用いられるジョイントシートに関し、特に自動車用等の低い締め付け圧力で使用されるジョイントシートとして好適なものである。

【0002】

【従来の技術】ジョイントシートは、基材繊維・充填材・ゴム薬品に、溶剤に膨潤させたゴム（あるいは粉末ゴムまたはラテックスに溶剤を加えたもの）をヘンシェルミキサー等で十分混練し、ジョイントシート形成用組成物（以下混練物と呼ぶ）を調製し、次いでこの混練物を熱ロール（約150℃）と冷ロール（約20℃）とからなる一對のロール（カレンダーロール）間に投入し、熱ロール側に加熱・圧延しながら積層し、溶剤の蒸発・加硫を行い、所定の厚さに積層したシートを剥離することによって製造されてきた。製品によっては、加硫を進めるために得られたシート状物をさらにオートクレーブ等で二次加硫を行う場合もあった。なお、構成材料としては用途に応じ、上記のもののほか軟化剤、可塑剤、水膨潤材・油膨潤剤が少量添加され、保管・識別の点から顔料が配合されることもある。

【0003】そして従来、ジョイントシートとしては専ら石綿ジョイントシートが使用され、石綿繊維の独特の形状や、優れた耐熱性を利用して、水、油、空気、水蒸気などの配管や機器用のガasketとして打抜き加工され使用されてきた。石綿繊維は、無機繊維でありながら非常に柔軟で高度にフィブリル化しており、石綿ジョイントシートは、かかる細く表面積の大きな石綿繊維を60～85重量%程度含み、石綿繊維がゴム材料中に十分に分散、密着した状態となっているために、加熱圧延しながら積層したシート表面は平滑でフランジとのなじみも良く、低い締め付け面圧でも良好なシール性を保持していた。

【0004】ところが石綿繊維は天然鉱物であり資源の枯渇が心配されることや、石綿繊維が原因と推測されている健康障害が社会的問題となって世界的に石綿の使用

が制限される傾向となってきた。それらのことにより、最近では石綿繊維を全く使用せず、石綿繊維以外の無機繊維と有機繊維の両方またはいずれか一方を使用したジョイントシート（アスベストフリージョイントシートまたはノンアスベストジョイントシートと呼ばれる、以下NAジョイントシートと略する）が使用されるようになってきた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】このNAジョイントシートに用いられる繊維材料としては、各種の有機繊維と無機繊維（石綿以外）を、用途に応じて組み合わせで使用しているが、石綿繊維に比べるといずれも繊維径が大きくて剛直なものが多い。そのためNAジョイントシートではシートの表面に繊維の固まりによるウネリが生じ、表面粗さが大きくなる傾向が見られ、低い締め付け面圧ではフランジとのなじみがとれにくく、フランジとガasketの界面で漏れを生じさせる場合があった。それに加えて近年自動車産業等の産業分野においては、部品の小型軽量化によってシールすべきフランジの肉厚が薄くなり、フランジの締め付けボルトの径が細くかつボルト本数も少なくなる傾向にあるため、ガasketに対する締め付け面圧を十分にかけることができなくなってきており、いっそう漏れが生じやすくなっている。そこで、用途によっては内部流体に対して膨潤性を持たせたりしてシール性を向上させる工夫を行っているが、打抜き加工業者や卸売業者にとっては用途別に品種を増加させることになるため打抜きくずの量が増えたり在庫管理の負担が大きくなっており、さらに産業廃棄物の量が増加して昨今では処理問題等環境面でも大きな問題となってきている。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、基材繊維、ゴム、ゴム薬品及び充填材からなる混練物を一對の冷・熱ロール間に投入して製作した単層又は複層のジョイントシートにおいて、少なくとも一表面層を構成する混練物の充填材が、カオリナイト、カーボンブラック、ホワイトカーボンの単独若しくは2 種以上の組合せ、又は他の充填材とともにカオリナイト、カーボンブラック若しくはホワイトカーボンを含むものであって、該表面層におけるカオリナイト、カーボンブラックおよびホワイトカーボンの量が該表面層における全充填材量に対して30重量%以上であることを特徴とするジョイントシートである。

【0007】ここで、ジョイントシートの表裏両面の充填材組成を所定のものとして両面とも平滑にしてシール性を高めることが望ましいが、目的に応じて少なくとも片面が平滑であればよい。表面層あるいは裏面層における充填材組成を所定のものとするためには、引張強さや応力緩和率などの物性に大きく影響する中芯部分と別の混練物を表面層あるいは裏面層に用いて複層のジョイン

トシートとするのが好ましいが、生産性などの点で単一組成の混練物を使用する場合には中芯部分も表面層と同じ混練物を用いて単層のジョイントシートとすることも本発明に含まれる。

【0008】本発明のジョイントシートで用いる基材繊維とは、ロックウール、カーボン繊維、ガラス繊維、セピオライト、セラミック繊維、熔融石英繊維、化学処理高シリカ繊維、熔融珪酸アルミナ繊維、アルミナ連続繊維、安定化ジルコニア繊維、窒化ホウ素繊維、チタン酸アルカリ繊維、ウォラストナイト、ウィスカー、ボロン繊維、金属繊維等の無機繊維や、芳香族ポリアミド繊維、ポリアミド系繊維、ポリオレフィン系繊維、ポリエステル系繊維、ポリアクリロニトリル系繊維、ポリビニルアルコール系繊維、ポリ塩化ビニル系繊維、ポリ尿素系繊維、ポリウレタン系繊維、ポリフルオロカーボン系繊維、フェノール系繊維、セルロース系繊維等の有機繊維を単独あるいは併用して用いることができる。

【0009】ゴムは、アクリロニトリルブタジエンゴム、水素化アクリロニトリルブタジエンゴム、アクリルゴム、エチレンプロピレンゴム、スチレンブタジエンゴム、クロロブレンゴム、ブタジエンゴム、ブチルゴム、フッ素ゴム、シリコーンゴム、クロロスルホン化ポリエチレン、エチレン酢ビゴム、塩化ポリエチレン、塩化ブチルゴム、エピクロルヒドリンゴム、ニトリルイソブレンゴム、天然ゴム、イソブレンゴム等のゴムを用いることができる。

【0010】ゴム薬品としては、硫黄、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、過氧化物、ジニトロソベンゼン等の加硫剤、ポリアミン系化合物、アルデヒドアミン系化合物、チウラム系化合物、ジチオカルバミン酸塩系化合物、スルフェンアミド系化合物、チアゾール系化合物、グアニジン系化合物、チオウレア系化合物、キサントゲン酸塩系化合物等の加硫促進剤や、老化防止剤、スコーチ防止剤、可塑剤、着色剤等従来ジョイントシート形成用ゴム薬品として公知のゴム薬品が広く用いられる。

【0011】充填材としては、カオリナイト、カーボンブラック、ホワイトカーボン以外にクレー、タルク、硫酸バリウム、重炭酸ナトリウム、マイカ、グラファイト、セリサイト、ワラストナイト、焼成クレー等が用いられる。

【0012】

【作用】本発明者らは、従来よりNAジョイントシートのシール性に関する研究を行っており、ガasket表面の粗さがシール性に影響を及ぼすことは判っていたのでジョイントシートの表面粗さについては常に注意を払ってきたが、引張強さ、圧縮率、応力緩和率等の基本特性を満足させつつ、表面粗さの優れたシートを得るのは非常に困難であった。

【0013】このような点を解決するために表面層の充填材について検討を行った結果、充填材量の全部を、あ

るいは全充填材量の30重量%以上をカオリナイト、カーボンブラック、ホワイトカーボンとすることによって、ジョイントシートの表面状態が大きく影響されることを発見した。

【0014】これは、NAジョイントシートの繊維は太く剛直な物が多いため繊維の隙間を通してシール流体が漏れることが多く、カオリナイト、カーボンブラック、ホワイトカーボンのような粒径の小さい充填材はバインダーのゴムとともに隙間を埋め、シール性を向上させるものと思われる。またカオリナイトのように粒子の形状が六角板状のものは、製板時のせん断力によってシートの表面と並行方向に板状粒子が配向し、表面粗さRmaxが20 μ mレベルのいっそう平滑な表面状態のシートが得られることも判った。

【0015】上記カオリナイト、カーボンブラックおよびホワイトカーボンの全充填材に対する適切な配合量は、30重量%以上、好ましくは50重量%以上であり、30重量%未満では表面状態が大きく改善されないことが確認された。

【0016】なお、一般にNAジョイントシートでは充填材の添加量が全材料中の20~60%と多く、充填材の種類が引張強度、応力緩和率、圧縮率等の基本物性に大きく影響しているため、カオリナイト、カーボンブラック、ホワイトカーボンを単独あるいは組み合わせて充填材中の30重量%以上添加した混練物を、基材の表面および/あるいは裏面だけに薄く積層させ基材の構造を多層構造とすることが、ジョイントシートの良好な基本特性を維持しながら表面の平滑性を良好に保つことができ、シール性を改善することができるので望ましい。しかし、これに限定される訳ではなく、単層構造に上記混練物を用いても一向に差し支えない。

【0017】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

【0018】実施例1

ゴム素練りロールによって0.2mmの厚さに薄だし処理をしたアクリロニトリルブタジエンゴム材料を所定量計量した後、300重量部のトルエンに浸漬し、24時間放置して十分に膨潤させた。

【0019】次に、下記に示す配合の基材繊維、膨潤させたゴム、ゴム薬品および充填材をとともにヘンシェルミキサーにて80分間混合し中芯材料を調製した。

【0020】基材繊維

芳香族ポリアミド繊維	10重量%
ガラスファイバー	10重量%
ロックウール	10重量%
アクリロニトリルブタジエンゴム	15重量%
ゴム薬品	5重量%
充填材	
タルク	20重量%

珪石クレー 15重量%
炭酸カルシウム 15重量%
次に表 1 の実施例 1 に示す配合を中芯材料と同様の方法で、カオリナイトを充填材とする表面材料を調製した。そしてまず表面材料を 150℃ の熱ロール、20℃ の冷ロール間に投入し、次いで中芯材料、最後に表面材料を投入しながら加圧加硫成形し、厚さ 1.5mm の 3 層ジョイントシートを作成した。

【0021】実施例 2～6

表 1 の実施例 2～6 に示す配合の表面材料を用いて、実施例 1 と同様の方法にて 3 層ジョイントシートを製造した。

【0022】実施例 7

表 1 の実施例 1 の表面材料と同じ配合の材料を中芯材料とし、表面材料は用いず中芯材料だけを用いて実施例 1 と同様に単層ジョイントシートを製造した。

【0023】比較例 1～4

表 1 の比較例 1～4 に示す配合の表面材料を用いて、実施例 1 と同様の方法にて 3 層ジョイントシートを製造

し。

【0024】実施例 1～7、比較例 1～4 のジョイントシートの物性を表 2 に示す。なお、ジョイントシートの引張強さ、圧縮率、復元率、応力緩和率は、JIS R 3453 に準じて測定した。表面粗さの測定は小坂製作所製万能表面形状測定器を用いて JIS B0601 に準じて R_{max} を測定した。シール性については、リング状に打ち抜いたガスケットをフランジに挟み N_2 ガスを内圧 15kgf/cm² で 1 時間加圧したときの漏れ量を水中置換法により求めた。

【0025】測定の結果、実施例 1～6 は引張強さ等の一般物性が良好で、シール性も表面粗さが小さく良好であることが判る。特に、形状が六角板状であるカオリナイトを用いた実施例 1、7 は表面平滑性に優れている。また実施例 7 は圧縮率や応力緩和率などは多少低下するがシール性は良好である。一方、比較例 1～4 はいずれも表面粗さが大きく、シール性が悪いことが判る。

【0026】

【表 1】

(単位：重量%)

例 配合	実施例							比較例			
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4
基材繊維											
芳香族ポリアミド繊維	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
ニトリルゴム	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
ゴム薬品	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
充填材											
カオリナイト	65	—	—	50	35	20	65	10	—	—	—
カーボンブラック	—	65	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ホワイトカーボン	—	—	65	—	—	—	—	—	—	—	—
タルク	—	—	—	15	30	45	—	55	65	—	—
珪石クレー	—	—	—	—	—	—	—	—	—	65	—
炭酸カルシウム	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	65

【0027】

【表 2】

(単位)

例 特性	実施例							比較例			
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4
引張強さ (kgf/cm ²)	158	162	157	157	158	157	182	155	157	156	156
圧縮率 (%)	11	12	11	11	12	11	7	12	11	11	11
復元率 (%)	53	52	54	53	53	54	62	52	53	54	54
応力緩和率 (%)	25	23	24	25	24	25	35	25	25	26	26
表面粗さ (R_{max} , μm)	20	30	30	30	30	40	20	50	70	90	90
シール性 (cc)	0.1	0.1	0.1	0.3	0.5	0.9	0.1	1.4	5.8	11	11

【0028】

50 【発明の効果】以上述べたように、この発明により得ら

7

れたジョイントシートは、一般物性が良い上にシール性に優れ、低い締付け圧力で使用されるジョイントシート

8

として好適であることが判る。

【手続補正書】**【提出日】**平成 7 年 7 月 2 1 日**【手続補正 1】****【補正対象書類名】**明細書**【補正対象項目名】**0 0 2 3**【補正方法】**変更**【補正内容】****【0 0 2 3】**比較例 1 ～ 4

表 1 の比較例 1 ～ 4 に示す配合の表面材料を用いて、実施例 1 と同様の方法にて 3 層ジョイントシートを製造した。

フロントページの続き

(72)発明者 瀬川透

神奈川県横浜市神奈川区松見町 4 - 1000 -
4 G